

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-22378

⑤Int.Cl.  
B 05 D 3/06識別記号 101  
厅内整理番号 6122-4F

④公開 昭和64年(1989)1月25日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

## ⑤発明の名称 水圧転写用シートおよびその使用方法

②特 願 昭62-178523

②出 願 昭62(1987)7月17日

⑦発明者	池 本 精 志	京都府京都市右京区嵯峨広沢南下馬野町24
⑦発明者	土 井 富 雄	京都府京都市右京区嵯峨広沢南下馬野町24
⑦発明者	塚 田 正 樹	京都府京都市上京区車塙川通一条上る豊富田町423
⑦発明者	竹 原 修	京都府京都市右京区山ノ内瀬戸知町15-13
⑦出願人	大日本印刷株式会社	東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号
⑦代理 人	弁理士 市川 理吉	外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

水圧転写用シートおよびその使用方法

## 2 特許請求の範囲

- (1) 水溶性もしくは水膨潤性フィルムからなる水圧転写用シート基材が、該シート基材の片側表面に、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を具備していることを特徴とする水圧転写用シート。
- (2) 電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、着色剤を含有している塗工層である特許請求の範囲第1項記載の水圧転写用シート。
- (3) 電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、その表面が熱可塑性樹脂層で被覆されている塗工層である特許請求の範囲第1項または第2項記載の水圧転写用シート。

(4) 熱可塑性樹脂層が、その表面に着色印刷層

または金属蒸着層あるいはこの両者を有する樹脂層である特許請求の範囲第3項記載の水圧転写用シート。

(5) 電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を具備する水溶性もしくは水膨潤性フィルムからなる水圧転写用シートを、該水圧転写用シートにおける水溶性もしくは水膨潤性フィルムが下方を向くようにして水面に浮べた後、成形体をその上面から押し入れることにより、水圧によって前記水圧転写用シートを前記成形体の外側表面に延展、密着させ、前記水圧転写用シートにおける塗工層を前述の成形体の外側表面に転移させ、次いで、前記水圧転写用シートにおける水溶性もしくは水膨潤性フィルムを除去し、更に、前記転移された塗工層中の組成物の種類に応じて、前記塗工層に電離放射線

を照射するかあるいは前記塗工層を加熱することにより、前記塗工層を硬化させることを特徴とする水圧転写用シートの使用方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、各種の成形体の表面に耐薬品性、耐溶剤性、耐擦傷性等において優れた性質を有する硬化型樹脂層を水圧を利用して形成する際に使用される水圧転写用シート、および前記水圧転写用シートを使用する方法、すなわち、前記水圧転写用シートを使用して各種の成形体の表面に硬化型樹脂層を形成する方法に関するものである。

#### 【従来の技術】

各種の成形体の表面に硬化型樹脂層を形成する方法には、成形体の表面に塗工剤を直接塗装、硬化させる方法や、硬化性樹脂層を有する離形フィルムからなる転写シートを使用して成形体

いる。

これに対して本第1の発明は、水圧を利用する転写方式によって各種成形体の表面に硬化型樹脂層を形成する際に使用される転写用シートを提供するものであり、また、本第2の発明は、本第1の発明の転写シートの使用方法であって、本第1の発明の転写シートによって品質の高い硬化型樹脂層を形成する方法を提供するものである。

#### 【問題点を解決するための手段】

本第1の発明の水圧転写用シートは、水溶性もしくは水膨潤性フィルムによって構成されている水圧転写用シート基材が、該シート基材の片側表面に、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を具備する構成からなるものであり、所望に応じて、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、着色剤を含有してい

る表面に転写、硬化させる方法等が利用されている。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

ところで、前記した成形体の表面に硬化型樹脂層を形成する方法のうちの前者の塗工剤を使用する方法においては、一般に、前記塗工剤の塗装、硬化に先立って、絵柄層を印刷手段や転写絵付け法で形成し、この絵柄層が形成されている成形体表面に塗工剤の塗装を施すものであるから、工程が繁雑であり、しかも、塗装工程での例えば塗装班や塗工剤の飛散等に起因するトラブル等の発生もあり、品質の良好なものが得られ難いという欠点を有している。また、後者の転写シートを使用する方法は、該転写シートに十分な柔軟性がないため、表面が平坦でない成形体に対しては転写工程における転写シートの密着性が不十分であり、前者と同様に品質の良好なものが得られ難いという欠点を有して

る塗工層であり、また、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、その表面が熱可塑性樹脂層で被覆されている塗工層であり、さらには、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、その表面が、着色印刷層または金属蒸着層あるいはこの两者を有する熱可塑性樹脂層で被覆されている塗工層等からなるものである。

本第2の発明の水圧転写用シートの使用方法は、前記本第1の発明の水圧転写用シート、すなわち、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を具備する水溶性もしくは水膨潤性フィルムからなる水圧転写用シートを、該水圧転写用シートにおける水溶性もしくは水膨潤性フィルムが下方を向くようにして水面に浮かべる工程と、硬化型樹脂層が形成される成形体をその上面から押し入れるこ

とにより、水圧によって前記水圧転写用シートを前記成形体の外側表面に延展、密着させ、前記水圧転写用シートにおける塗工層を前述の成形体の外側表面に転移させる工程と、前記水圧転写用シートにおける水溶性もしくは水膨潤性フィルムを除去し、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が表面に付着している成形体を得る工程と、前記成形体の表面に付着している塗工層に該塗工層の組成に応じて電離放射線を照射するかあるいは前記塗工層を加熱するかして、前記塗工層を硬化させる工程とからなるものである。

前記本第1の発明の水圧転写用シートと、同じく前記本第2の発明の水圧転写用シートの使用方法において、水圧転写用シート基材として使用される水溶性もしくは水膨潤性フィルムは、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、デキストリン、ゼラチン、にかわ、カゼイン、セラ

とされる機械的強度、印刷時に必要な機械的強度、取り扱い中の耐湿性、水に浮かべてからの吸水による柔軟化の速度、延展ないし拡散に要する時間、転写時の変形のしやすさ等を制御し得るので最も好適である。なお、前記ポリビニルアルコール(PVA)樹脂を主成分とするより好ましいフィルムの例は、PVA樹脂80重量%、高分子水溶性樹脂15重量%、でんぶん5重量%の組成で、平衡水分が3%程度のものである。また、前記水溶性もしくは水膨潤性フィルムは、紙、不織布、布などの水浸透性基材と積層されていても差し支えないが、この積層シートが水圧転写用シート基材として使用される場合には、該シートを水に浮かべる際に前記水浸透性基材が分離されるか、あるいは水の作用で前記水浸透性基材が分離されるように構成されていることが好ましい。

前記水圧転写用シート基材に対して形成され

ック、アラビアゴム、でん粉、蛋白、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルメチルエーテル、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体、酢酸ビニルとイタコン酸との共重合体、ポリビニルピロリドン、セルロース、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、アルギン酸ソーダなどによる単独または混合樹脂のフィルムである。前記水圧転写用シート基材として使用される水溶性もしくは水膨潤性フィルムは、10~100μ、好ましくは20~60μ程度の厚さのものが使用され、特にポリビニルアルコール樹脂フィルムは、その重合度、ケン化度、でん粉等の添加剤の配合等の諸条件を変化させることによって、電離放射線の照射で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を形成する際に必要

る電離放射線の照射で硬化する性質を有する塗工層は、分子中にエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーまたはオリゴマー、例えば、不飽和ポリエステル類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレートなどの各種アクリレート類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレートなどの各種メタクリレート類などの一種もしくは二種以上と、分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマー、例えば、ステレン、ローメチルステレンなどのステレン系モノマー類、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニルなどのアクリ

ル酸エステル類、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピルなどの不飽和酸の置換アミノアルコールエステル類、エチレンクリコールジアクリレート、プロピレンクリコールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、1,8-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、

で取り扱える便利性の点から、該塗工層が、未硬化状態で、見かけ上非流動性であり、かつ非粘着性を呈する樹脂層で形成されていること、すなわち、未硬化状態で、常温で固体状をなし、かつ、熱可塑性の樹脂層で形成されていることが好ましい。

なお、前記未硬化状態で、常温にて固体状を呈し、見かけ上あるいは手で触ったときに非流動性で、かつ、非粘着性の電離放射線硬化型樹脂層は、具体的には、ラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性の次の2種類の樹脂を使用して得られる。

(1) ガラス転移温度が0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有するもの。さらに具体的には以下の化合物①~⑤を重合、もしくは共重合させたものに対し後述する方法(a)~(d)によりラジカル重合性不飽和基を導入したもの用いることができる。

ラブロビレングリコールジアクリレート、エチレングリコールアクリレート、プロピレンクリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどの多官能性化合物、および(または)分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ベンタエリスリトールテトラチオグリコールなどを混合した塗工用組成物で形成されるものである。前記塗工用組成物は以上の化合物を任意に混合して得られるものであるが、該組成物に通常のコーティング適性を持たせるために、前記プレポリマーまたはオリゴマーを5重量%以上、同じく前記モノマーおよび(または)ポリチオールを95重量%以下とすることが好ましい。

また、前記電離放射線の照射で硬化する性質を有する塗工層は、転写シートを巻き取り状態

① 水酸基を有する单量体：N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等。

② カルボキシル基を有する单量体：(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等。

③ エポキシ基を有する单量体：グリシジル(メタ)アクリレート等。

④ アジリジニル基を有する单量体：2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等。

⑤ アミノ基を有する单量体：(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)

アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等。

④ スルファン基を有する单量体: 2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルファン酸等。

⑤ イソシアネート基を有する单量体: 2,4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの1モル対1モル付加物等のジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性单量体の付加物等。

⑥ さらに、上記の共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記の化合物と、この化合物と共に重合可能な以下のような单量体とを共重合させることができる。このような共重合可能な单量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)ア

には、前述の水酸基を有する单量体を組合反応させる。

(c) エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基を有する单量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する单量体もしくはカルボキシル基を有する单量体を付加させる。

(d) 水酸基あるいはカルボキシル基を有する单量体の重合体または共重合体の場合には、エポキシ基を有する单量体あるいはアジリジニル基を有する单量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル单量体の1対1モルの付加物を付加反応させる。

上記反応を行なうには、微量のハイドロキノンなどの重合禁止剤を加え乾燥空気を送りながら行なうことが望ましい。

(2) 融点が常温(20°C)~250°Cでありラ

クリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、セーブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

次に上述のようにして得られた重合体を以下に述べる方法(a)~(d)により反応させ、ラジカル重合性不饱和基を導入することによって、紫外線もしくは電子線硬化性樹脂が得られる。

(a) 水酸基を有する单量体の重合体または共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する单量体等を縮合反応させる。

(b) カルボキシル基、スルファン基を有する单量体の重合体または共重合体の場合

ジカル重合性不饱和基を有する化合物。具体的にはステアリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、トリアクリルイソシアヌレート、シクロヘキサンジオールジアクリレート、シクロヘキサンジオール(メタ)アクリレート、スピログリコールアクリレート、スピログリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、この発明においては前記(1)および(2)を混合して用いることもでき、さらにそれらに対してラジカル重合性不饱和单量体を加えることもできる。このラジカル重合性不饱和单量体は電離性放射線照射の際、架橋密度を向上させ、耐熱性を向上させるものであって、前述の单量体の他にエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)

アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラ(メタ)アクリレートなどを用いることができ前記した共重合体混合物の固形分100重量部に対して、0.1～100重量部で用いることが好ましい。また、上記のものは電子線により充分に硬化可能であるが、紫外線照射で硬化させる場合

い。

更に、前記組成物による塗工層の硬化後に得られる硬化型樹脂層に高度の可撓性や耐収縮性が要求される場合には、前記の硬化性塗料中に適当量の熱可塑性樹脂、例えば、非反応性のアクリル樹脂や各種ワックスなどを添加することによってそれらの要求に応じた硬化型樹脂層を得ることができる。

また、前記水圧転写用シート基材に対して形成される熱によって硬化する性質を有する塗工層は、例えば、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、硬化型シリコーン樹脂等で形成されるものである。

電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層の表面に所望に応じて形成される熱可塑性樹脂層は、例えば、水圧転写用シートに接着剤層を具備させ、該接着剤層が成形体の表面に接触するようにして該転写シ

には、増感剤としてベンゾキノン、ベンゾイソ、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類、ピアセチル類などの紫外線照射によりラジカルを発生するものも用いることができる。

塗工用の組成物中には、前記の化合物が紫外線照射前もしくは電子線照射前に硬化するのを防止するため、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノンなどの重合禁止剤を安定剤として添加するのが良い。

なお、塗工用の組成物を紫外線硬化性塗料とするには、この組成物中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、ローアミロキシエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィンなどを混合して用いるのが良

い。

トによる転写を行なうような場合に、前記接着剤層におけるバインダー成分を、硬化型樹脂層に対する接着性能ではなく前記熱可塑性樹脂層に対する接着性能の点で選択し得るので、その選択範囲が広範となる等の特徴につながるものである。

前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層の表面に直接、あるいは前記塗工層上に熱可塑性樹脂層が形成されている場合には該塗工層上の熱可塑性樹脂層面等に、所望に応じて形成されている着色印刷層は、該着色印刷層が形成される前述の塗工層あるいは該塗工層上の熱可塑性樹脂層に対しての接着性が良好であり、かつ、乾燥被膜形成が容易であり、さらに被転写体となる成形体の表面に対して接着し、しかも、後記活性剤にて容易に活性化する樹脂をビヒクルとして含む印刷用インキによって形成される。前記印刷用イン

キの具体例は、前述のビヒクルに染料または顔料等の着色剤を添加し、さらに、例えば可塑剤、補助乾燥剤、硬化剤、増粘剤、分散剤、充填剤等の公知の添加剤を任意に添加して、溶剤、稀釈剤等で充分混練したものである。なお、着色印刷層は、例えば、凹版印刷方式、平版印刷方式、凸版印刷方式、スクリーン印刷方式等のごとき印刷方法、はけ塗り、へら塗り、吹付け塗り等のごとき塗布方法、その他、手、筆等による描画方法等の公知の手段で形成されるもので、文字、図形、記号、絵柄等の任意の形状のものに形成される。

また、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層の表面に直接、あるいは前記塗工層上に熱可塑性樹脂層が形成されている場合には該塗工層上の熱可塑性樹脂層等に、更には前述の着色印刷層を介して、所望に応じて形成されている金属蒸着層は、

1が、水溶性もしくは水膨潤性フィルムからなる水圧転写用シート基材2に形成されている水圧転写用シート3を、該シート3における水圧転写用シート基材2が下方を向くようにして（すなわちシート3の塗工層が上面となるようにして）水面に浮かべるものである。

なお、前記水圧転写用シート3が着色印刷層4を有している場合には、前記本発明の水圧転写用シートの使用方法の第1工程は、前記転写用シート3を水面に浮かべた後該シート3の着色印刷層4表面に活性剤を塗布するか、あるいは、前記水圧転写用シート3の着色印刷層4表面に活性剤を塗布した後にこれを水面に浮かべるかするものである。この場合に、前記着色印刷層4の表面に適用される活性剤は、転写用シート3の着色印刷層4を溶解する溶剤を含有するもので、転写用シート3の転写層である着色印刷層4や塗工層1が、被転写体である成形体

通常、この金属蒸着層を被覆するようにして接着剤層を有するものであり、前記接着剤層の接着力によって被転写体である成形体の表面に金属蒸着層が転写されるものであるが、前記着色印刷層を活性化させる活性剤中に含有されている樹脂成分による接着力を利用することによって金属蒸着層が転写される場合も存する。なお、前記金属蒸着層は、例えば、アル、錫、銀、銅等の金属を真空蒸着することによって容易に形成されるものであり、一般的には厚さ400～600Å程度に形成されているものである。

つぎに、本第2の発明の水圧転写用シートの使用方法についてを図面に基づいて説明する。

本第2の発明の水圧転写用シートの使用方法は、前記水圧転写用シートを使用して成形体の外側表面に硬化型樹脂層を形成するものであり、その第1工程は、電離放射線の照射または熱によって硬化する性質を有する樹脂による塗工層

の表面へ転移する工程が水中にて完了するまでは蒸発することがなく、かつ、被転写体である成形体の表面を接触するようなことのない性質の溶剤を含有するものが望ましい。かかる溶剤の具体的なものとしては、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン等、あるいはこれらの混合液であるガソリン、石油、ベンジン、ミネラルスピリット、石油ナフサ等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、メチルアルコール、エチルアルコール、ブロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等の一価アルコール類、エチレングリコール、ブロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトン、メチルエチ

ルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチレングリコール・モノ・メチルエーテル、エチレングリコール・モノ・エチルエーテル、ジエチレングリコール・モノ・メチルエーテル、ジエチレングリコール・モノ・エチルエーテル、ジエチレングリコール・モノ・ブチルエーテル、ジエチレングリコール・ジ・ブチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール・モノ・メチルエーテル・アセテート、エチレングリコール・モノ・エチルエーテル・アセテート、ジエチレングリコール・モノ・メチルアセテート、ジエチレングリコール・モノ・エチルエーテル・アセテート、ジエチレングリコール・モノ・ブチルエーテル・アセテート等の酢酸エステル類、醋酸エステル等のエステル類、ニトロ炭化水素類、ニトリル類、その他

アセタール類、酸類、フラン類等が単独あるいは混合溶剤として使用される。なお、前記活性剤として、該活性剤中の前記溶剤に溶解する樹脂、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル単量体、ステレンならびにその誘導体、酢酸ビニル等のビニルエステル単量体、アリルアルコールおよびアリルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸またはフマル酸等の不飽和カルボン酸類、上記の不飽和カルボン酸類のエステル誘導体、同ニトリル誘導体または同酸アミド誘導体、上記の不飽和カルボン酸類の酸アミド誘導体のN-メチロール誘導体および同N-アルキルメチロールエーテル誘導体、グリシルアクリレート、グリシルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、2-ヒドロキシエチル-アクリレートまたは-メタクリレート、

2-ヒドロキシプロピル-アクリレートまたは-メタクリレート、エチレングリコール-モノ-アクリレートまたは-モノメタクリレート、エチレングリコール-ジアクリレートまたは-ジメタクリレート、無水マレイン酸、無水イタコン酸、メチルビニルケトン、ブタジエンエチレン、プロピレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルビリジン、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、多価アルコールのモノアリルエーテル等のごとき単量体の単独重合体ないし共重合体類等の熱可塑性樹脂、ポリアイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素樹脂、エポキシ系樹脂、フタル酸ジアリル系樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン系樹脂等のごとき熱硬化性樹脂またはそれらの変性樹脂もしくは初期縮合物、天然樹脂、ロジンおよびその誘導体、天然または合成ゴム、石油樹脂等の樹脂が、溶剤の5~

60重量%程度添加されている膨潤化液からなる活性剤が利用される場合には、該活性剤の粘度調整が容易で、かつその塗布手段が限定されず、しかも転写用フィルムの印刷模様層のインキの保持時間が長いので転写工程に長時間を掛けることができる等のメリットを有する。活性剤の塗布手段としては、グラビアコート、オフセットグラビアコート、ロールコート、バーコート、スプレーコート、超音波コートなどが適用でき、活性剤の塗布量は2~30g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは3~15g/m<sup>2</sup>程度である。

転写用シート3を水面に浮かべるには、枚葉状のものを一枚ずつ浮かべることもできるし、水を一方向に流しながら巻取状のものを連続的に水面に浮かべることもできる。この工程においては、転写用シート3の水圧転写用シート基材2が下方を向くようにして水面に浮かべるが、この際に、転写用シート3の水溶性もしくは水

膨潤性フィルム2と水面との間に気泡がはいらないように、かつ転写用シート3にしわが寄らないようになることが必要である。

水圧転写用シートの使用方法の第2工程は、前記第1工程における水面上の転写用シート3の上方から矢印方向に被転写体たる成形体5を下降させ、その一部ないし全部を水中に沈降させ、転写用シート3と被転写体5との間に気泡が入らないように転写用シート3を被転写体の表面形状に沿って延展し、水圧により被転写体5に密接せらるものである。

なお、転写用シート3を浮かべる際の水は、該転写用シート3を構成する水溶性もしくは水膨潤性フィルム2の性質により適当な温度に調整される。例えば、水溶性フィルムとして澱粉系フィルム（商品名：オブラー）を使った場合は水温は40～50℃程度であることが望ましく、また該フィルムの除去の際の溶解を促進

させるためにアミラーゼ等を2～4%程度添加しておくことが好ましい。

水圧転写用シート3における転写層、すなわち、水溶性もしくは水膨潤性フィルム2以外の全ての層を成形体5の表面に十分に固着させた後、転写用シート3における水溶性または水膨潤性フィルム2を除去する第3工程が実施される。この転写用シート3における水溶性もしくは水膨潤性フィルム2を除去するには、水を用いて被転写体をシャワー洗浄することが最も能率的で好ましい方法である。これにより付着したフィルム2が完全に除去されるとともに、転写の際に生ずる汚れも洗浄される。この時の水温は、用いた水溶性もしくは水膨潤性フィルムの材質などによっても異なるが、一般には15～60℃が適当であり、また、洗浄時間は1～10分程度で十分である。

引き続く第4工程は、成形体の表面に固着さ

れている未硬化樹脂による塗工層に、該塗工層中の組成成分に応じて電離放射線を照射するか、あるいは前記塗工層を加熱することによって、硬化型樹脂層を形成するものである。なお、電離放射線の照射における電子線としては、コックロフトワルトン型、パンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器から放出された50～1000KeV、好ましくは100～300KeVの範囲のエネルギーを持つ電子線が、また、紫外線としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、クセノンアーク、メタルハライドランプなどの光源を用いた紫外線源からの紫外線が使用される。

#### 【実施例】

以下、本発明の水圧転写用シートおよびその使用方法の具体的な構成を実施例に基づいて説

明する。

#### 水圧転写用シート

厚さ40μのポリビニルアルコール樹脂フィルムからなる水圧転写用シート基材の片面に、アクリレート系樹脂【三菱油化ファイン（株）製：「ユビマーJZ」】をM E Kに溶解させた固形分40重量%の塗工剤をロールコーティングにて塗布し、更に100℃の熱風で乾燥し、厚さ5μの乾燥皮膜からなる電離放射線硬化性の塗工層を形成した。次いで、前記塗工層の表面に印刷用インキ【諸星インキ（株）製：KLC F】にて抽象柄の着色印刷層を形成し、乾燥後、巻き取りローラーで巻き取り、水圧転写用シート【i】を得た。

#### 水圧転写用シートの使用方法

前記得られた水圧転写用シート【i】を枚葉に切断した後、該シート【i】の着色印刷層面にブチルカルビトールアセテートとブチルセロ

ソルブとの混合溶剤からなる活性剤【諸星インキ(株)製:「CFプライマ」】を塗布し、かかる後に、水温30℃の水面に、前記転写用シート【i】における着色印刷層が上面となるようにして浮かべ、1分経過後に、被転写体たるABS樹脂製の容器用蓋体を上方から押し入れ、前記転写用シート【i】を成形体の表面に延展、密着させた。

次いで、前述の水中から、表面に転写用シート【i】が延展、密着されている成形体を引き出し、40℃の温水中に30分間浸漬後に清水でシャワーし、転写用シート【i】におけるポリビニアルコール樹脂フィルムを除去し、更に乾燥することにより、表面に電離放射線硬化性の塗工層と着色印刷層とが付着している成形体を得た。

更に、前記成形体を、出力80W/cmオゾン有タイプの高压水銀灯の下を、前記成形体にお

工層が、その表面が熱可塑性樹脂層で被覆されている塗工層であり、さらには、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、その着色印刷層または金属蒸着層あるいはこの両者を有する熱可塑性樹脂層で被覆されている塗工層等からなるものである。

従って、前記本第1の発明の転写用シートを使用して各種の成形体に水圧転写を行なうことによって、転写方式による硬化型樹脂層を所望の成形体の表面に形成し得るものであり、例えば塗装手段による硬化型樹脂層の形成の場合のような工程の繁雑さや塗装斑の発生等が無く、また、プレス板やロールプレスによる転写方式の場合のように曲面に対しては転写シートの密着性が不十分であるというようなことも無く、品質の良好な硬化型樹脂層を形成し得るものである。

本第2の発明の水圧転写用シートの使用方法

ける電離放射線硬化性の塗工層が照射面となるようにして通過させ、10秒間の電離放射線の照射を行ない、先の転写された塗工層を硬化させた。

得られた成形体における前記硬化型樹脂層をスチールウール#0000で掠ったところ、その表面には掠り傷の発生は無かった。

#### 【作用および効果】

本第1の発明の水圧転写用シートは、水溶性もしくは水膨潤性フィルムによって構成されている水圧転写用シート基材が、該シート基材の片側表面に、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を具備する構成からなるものであり、所望に応じて、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が、着色剤を含有している塗工層であり、また、前記電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗

は、前記本第1の発明の水圧転写用シート、すなわち、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層を具備する水溶性もしくは水膨潤性フィルムからなる水圧転写用シートを、該水圧転写用シートにおける水溶性もしくは水膨潤性フィルムが下方を向くようにして水面に浮かべる工程と、硬化型樹脂層が形成される成形体をその上面から押し入れることにより、水圧によって前記水圧転写用シートを前記成形体の外側表面に延展、密着させ、前記水圧転写用シートにおける塗工層を前述の成形体の外側表面に転移させる工程と、前記水圧転写用シートにおける水溶性もしくは水膨潤性フィルムを除去し、電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層が表面に付着している成形体を得る工程と、前記成形体の表面に付着している塗工層に該塗工層の組成に応じて電離放射線を照射するかあるいは

前記塗工層を加熱するかして、前記塗工層を硬化させる工程とからなるものである。

従って、前記本第2の発明の転写用シートの使用方法においては、水圧を使用する転写手段によって各種の成形体の所望の表面に硬化型樹脂層を形成するものであり、例えば塗装手段による硬化型樹脂層の形成の場合のような工程の繁雑さや塗装斑による硬化型樹脂層の品質の不均一性等がなく、また、プレス板やロールプレスによる転写方式の場合のように曲面に対しては転写シートの密着性が不十分であるというようなこともないので、成形体の形状の如何にかかわらず品質の良好な硬化型樹脂層を成形体の所望の表面に形成し得るものである。

また、本第2の発明の転写用シートの使用方法においては、所望の着色印刷層が表面に設けられている転写用シートを使用することにより、模様の転写をも同時に実施し得るものである。

硬化型樹脂層で保護されている転写模様が簡単にかつ確実に得られるものである。

#### 4 図面の簡単な説明

図は本発明の水圧転写用シートの使用方法の途中工程を説明する断面模型図である。

1：電離放射線の照射または熱で硬化する性質を有する樹脂による塗工層、2：水溶性もしくは水膨潤性フィルムからなる水圧転写用シート基材、3：水圧転写用シート、4：着色印刷層、5：成形体（被転写体）。

特許出願人

大日本印刷株式会社

代理人

市川 理吉

新井 清子

